




METHOD AND COMPOSITION FOR ELECTROLESS METALLIZATION

Patent number: JP5202483
Publication date: 1993-08-10
Inventor: JIEFURII EMU KARUBAATO; UORUTAA JIEI
DORESUSHITSUKU; GEIRII ESU KARABURESU;
MAIKERU GIYURA.
Applicant: SHIPLEY CO
Classification:
- international: **C23C18/16; C23C18/20; C23C18/28; H05K3/18;**
C23C18/16; C23C18/20; H05K3/18; (IPC1-7):
C23C18/18; H05K3/18; H05K3/42
- european: **C23C18/16B2; C23C18/20; C23C18/28; H05K3/18B2C;**
Y01N6/00
Application number: JP19920131742 19920424
Priority number(s): US19910691565 19910425

Also published as:

	EP0510711 (A2)
	EP0510711 (A3)
	EP0510711 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for JP5202483

Abstract of corresponding document: **EP0510711**

Methods and compositions for electroless metallization. In one aspect, the invention is characterized by the use of chemical groups capable of ligating with an electroless metallization catalyst, including use of ligating groups that are chemically bound to the substrate. In a preferred aspect, the invention provides a means for selective metallization without the use of a conventional photoresist patterning sequence, enabling fabrication of high resolution metal patterns in a direct and convenient manner.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-202483

(43)公開日 平成5年(1993)8月10日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 18/18				
H 0 5 K 3/18	B	7511-4E		
3/42	A	7511-4E		

審査請求 未請求 請求項の数51(全 19 頁)

(21)出願番号	特願平4-131742	(71)出願人	591142895 シツブライ・カンパニー・インコーポレイ テッド アメリカ合衆国、マサチューセッツ・ 02162、ニュートン、ワシントン・ストリ ート・2300
(22)出願日	平成4年(1992)4月24日	(72)発明者	ジェフリー・エム・カルバート アメリカ合衆国、バージニア・22015、パ ーク、ウイلمントン・ドライブ・6033
(31)優先権主張番号	6 9 1 5 6 5	(74)代理人	弁理士 川口 義雄 (外3名)
(32)優先日	1991年4月25日		
(33)優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 無電解金属化方法と組成物

(57)【要約】

【構成】 無電解金属化方法と製造される物品に係る。
素地に化学結合している配位基の使用を含む、無電解金
属化触媒と配位することが可能な化学基の使用を特徴と
し、該素地を無電解金属化溶液と接触させて金属析出物
を形成させる。

【効果】 従来のフォトレジストによるパターン形成段
階を使用せずに選択的な金属化を行うための手段を提供
し、直接的で且つ簡便な方法で高分解能の金属パターン
の作製を可能にする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無電解金属化方法であって、

(a) 無電解金属化触媒に配位することが可能である化学配位基を1つ以上含む素地であって、前記化学配位基の少なくとも一部分がその素地に結合されている素地を与える段階と、

(b) 前記素地を無電解金属化触媒と接触させる段階と、

(c) 前記素地上に無電解金属析出物を形成するために、前記素地を無電解金属化溶液と接触させる段階を含む前記方法。

【請求項2】 前記素地がその上に1つ以上の薄膜層を有し、前記1つ以上の薄膜層が前記化学配位基を含む請求項1に記載の方法。

【請求項3】 適用された1つ以上の薄膜層が約1~10個の分子の複合厚さを有する請求項2に記載の方法。

【請求項4】 前記金属化触媒が実質的にスズを含まない触媒である請求項1に記載の方法。

【請求項5】 前記金属化触媒がパラジウム触媒である請求項1に記載の方法。

【請求項6】 前記化学基が、芳香族ヘテロ環、チオール、ホスフィノ、カルボキシレート、及びニトリルのグループから選択される1つ以上の部分を含む請求項1に記載の方法。

【請求項7】 前記化学基が、ピリジルとエチレンジアミンのグループから選択される1つ以上の部分を含む請求項1に記載の方法。

【請求項8】 前記無電解金属化溶液のめっき金属が、コバルト、ニッケル、銅、金、白金、パラジウム、パラロイ、及びこれらの合金のグループから選択される請求項1に記載の方法。

【請求項9】 前記素地の表面を前記無電解金属化触媒溶液と接触させる請求項1に記載の方法。

【請求項10】 前記溶液が、パラジウム触媒とアニオンと緩衝剤を含む水性溶液である請求項9に記載の方法。

【請求項11】 前記素地が1つ以上の細管構造である請求項1に記載の方法。

【請求項12】 前記細管が、約0.2~0.3ミクロンの直径と、約5~50ナノメートルの壁厚さを有する請求項11に記載の方法。

【請求項13】 前記細管が1つ以上の脂質化合物からなる請求項11に記載の方法。

【請求項14】 無電解金属化方法であって、

(a) 無電解金属化触媒に対する素地の反応性を選択的に変化させる段階と、

(b) 前記素地を前記無電解金属化触媒と接触させる段階と、

(c) 前記素地上に無電解金属析出物を形成するために、前記素地を無電解金属化溶液と接触させる段階を含む前記方法。

【請求項15】 前記素地が無電解金属化触媒に配位することが可能な化学基を含み、前記素地の反応性を前記化学基の選択処理によって変性させる請求項14に記載の方法。

【請求項16】 前記化学基の少なくとも一部分が前記素地に結合される請求項15に記載の方法。

【請求項17】 前記化学基の処理が、前記無電解金属化触媒に対する前記化学基の反応性を選択的に低下させる請求項15に記載の方法。

【請求項18】 前記素地の反応性をその素地の選択処理によって変性させる方法であって、前記選択処理が、無電解触媒に配位することが可能な化学基を、前記素地の選択された区域上に与える、請求項14に記載の方法。

【請求項19】 前記素地の反応性を化学放射線の使用によって変化させる請求項14に記載の方法。

【請求項20】 前記素地がその上に1つ以上の薄膜層を有し、前記1つ以上の薄膜層が前記化学配位基を含む請求項15に記載の方法。

【請求項21】 前記1つ以上の薄膜層が超薄膜である請求項20に記載の方法。

【請求項22】 前記1つ以上の薄膜層が、前記素地に付着可能な1つ以上の化学基を含む請求項21に記載の方法。

【請求項23】 前記化学基が、芳香族ヘテロ環、チオール、ホスフィノ、カルボキシレート、及びニトリルのグループから選択される1つ以上の部分を含む請求項15に記載の方法。

【請求項24】 前記化学基が、ピリジルとエチレンジアミンのグループから選択される1つ以上の部分を含む請求項15に記載の方法。

【請求項25】 前記金属化触媒が実質的にスズを含まない触媒である請求項14に記載の方法。

【請求項26】 前記金属化触媒がパラジウム触媒である請求項14に記載の方法。

【請求項27】 前記金属化触媒が、二塩化ビス-(ベンゾニトリル)パラジウム、二塩化パラジウム、及びPdCl₄²⁻の塩のグループから選択される請求項14に記載の方法。

【請求項28】 前記素地の少なくとも一部分が、誘電材料、伝導材料、及び半導体材料のグループから選択される1つ以上の材料を含む請求項14に記載の方法。

【請求項29】 前記無電解金属化溶液のめっき金属が、コバルト、ニッケル、銅、金、白金、パラジウム、パラロイ、及びこれらの合金のグループから選択される請求項14に記載の方法。

【請求項30】 前記素地を前記無電解金属化触媒の溶液と接触させる請求項14に記載の方法。

【請求項31】 前記溶液が、パラジウム触媒とアニオンと緩衝剤を含む水性溶液である請求項30に記載の方法。

【請求項 3 2】 無電解金属化方法であって、

(a) 無電解金属化触媒と配位することが可能な 1 つ以上の化学基を素地上に与えるために、その素地を変性する段階と、

(b) 前記素地を前記無電解金属化触媒と接触させる段階と、

(c) 前記素地上に無電解金属析出物を形成するために、前記素地を無電解金属化溶液と接触させる段階を含む前記方法。

【請求項 3 3】 前記化学基の少なくとも一部分が前記素地と化学結合される請求項 32 に記載の方法。

【請求項 3 4】 前記化学基が、芳香族ヘテロ環、チオール、ホスフィノ、カルボキシラート、及びニトリルのグループから選択される 1 つ以上の部分を含む請求項 32 に記載の方法。

【請求項 3 5】 前記変性段階が、前記素地の化学基を加水分解することを含む請求項 32 に記載の方法。

【請求項 3 6】 前記素地の表面がポリイミド材料を含む請求項 32 に記載の方法。

【請求項 3 7】 前記変性段階が、熱分解を含む請求項 32 に記載の方法。

【請求項 3 8】 前記変性段階が、前記素地を化学放射線処理することを含む請求項 32 に記載の方法。

【請求項 3 9】 前記変性段階が、前記素地に光子又はイオンを照射することを含む請求項 32 に記載の方法。

【請求項 4 0】 選択的にパターン形成された無電解金属析出物を形成するために、前記素地を選択的に変性させる請求項 32 に記載の方法。

【請求項 4 1】 無電解金属化方法であって、

(a) 無電解金属化触媒と配位することが可能で且つその少なくとも一部分が素地との接触後にその素地に結合される化学基と、その素地の少なくとも一部分を接触させる段階と、

(b) 前記素地を前記無電解金属化触媒と接触させる段階と、

(c) 前記素地上に無電解金属析出物を形成するために、前記素地を無電解金属化溶液と接触させる段階を含む前記方法。

【請求項 4 2】 プリント配線板のスルーホールを金属化するために使用される請求項 41 に記載の方法。

【請求項 4 3】 更に、前記無電解金属化触媒に対する前記素地の反応性を選択的に変化させる段階をも含む請求項 41 に記載の方法。

【請求項 4 4】 無電解金属化方法であって、

(a) 素地の少なくとも一部分を、その素地に結合することが可能な化学基と接触させる段階と、

(b) 前記無電解金属化触媒に配位可能な 1 つ以上の化学基と前記素地を接触させ、該配位する化学基の少なくとも一部分が前記素地に結合している基と反応してそれらの間に化学結合を形成させる段階と、

(c) 前記素地上に無電解金属析出物を形成するために、前記素地を前記無電解金属化触媒と接触させる段階を含む前記方法。

【請求項 4 5】 プリント配線板のスルーホールを金属化するために使用される請求項 44 に記載の方法。

【請求項 4 6】 適切な量の PdCl_4^{2-} とアニオンを含む水性無電解金属化触媒溶液。

【請求項 4 7】 更に緩衝剤も含む請求項 46 に記載の触媒溶液。

【請求項 4 8】 無電解金属化触媒に配位することが可能であり且つその化学基の少なくとも一部分がその素地に結合される素地化学基の画像パターンの形に、素地上に金属析出物を有する製造物品。

【請求項 4 9】 前記素地化学基が、芳香族ヘテロ環、チオール、ホスフィノ、カルボキシラート、及びニトリルのグループから選択される 1 つ以上の部分を含む請求項 48 に記載の物品。

【請求項 5 0】 前記素地化学基が、ピリジルとエチレンジアミンのグループから選択される 1 つ以上の部分を含む請求項 48 に記載の製造物品。

【請求項 5 1】 前記金属析出物が、実質的にスズを含まない金属化触媒を使用して無電解的に付与される請求項 48 に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】これは、1987年3月6日に出願された先行の米国特許出願No. 07/022,439と、1988年4月14日に提出された先行の米国特許出願No. 07/182,123の一部継続出願に係る。

【0002】

【産業上の利用分野】本発明は、無電解金属化方法とその関連の製造物品に係わり、更に特に、本発明は、無スズ触媒を含む様々な無電解金属化触媒と配位することが可能な素地化学基の使用と、そうした配位基の使用による選択的な無電解めっきに係わる。

【0003】

【従来の技術】無電解金属化方法は、典型的には多数の複雑な処理段階を必要とする。例えば、その両方が本明細書に参考として組み入れられる、C. R. Shipley, Jr., Plating and Surface Finishing, vol. 71, pp. 92-99 (1984)と、Metals and Plastics Publications, Inc.によって出版されたMetal Finishing Guidebook and Directory, vol. 86 (1988)とにおける無電解めっきの記事を参照されたい。ポリマー素地の金属化のための典型的な方法の1つは、次の順序でコロイド性パラジウム／スズ触媒を使用する。(1) 素地表面の予備清浄化、(2) 例えばクロム酸を基剤とする溶液を用いたマイクロエッチング、(3) そのエッチングされた素地表面の予備処理、(4) その予備処理された素地表面上へのパラジウム／スズ触媒の吸着、(5) その吸着された触媒を変性し活性化するための、促進剤による処理、及び(6) 無電解

めっき溶液による処理。例えば、米国特許第 4,061,588 号と同第3,011,920号を参照されたい。幾つかの基礎研究が、これとその関連の無電解法に関して行われてきた。例えば、J. Horkans, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 311(1983) と、T. Osaka他, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1021 (1980)と、R. Cohen他, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 502 (1973) と、N. Feldstein他, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 668 及び1486 (1972) を参照されたい。

【0004】このようなPd/Sn 触媒の正確な組成と構造は未だ確認されておらず、Pd/Sn コロイドが素地に付着する詳細なメカニズムは完全には解明されていないが、次の事柄が知られており及び／又は現在のところ仮定されている。パラジウムスズ無電解触媒は典型的には、過剰な塩化物イオンを含む酸性水溶液中で多モルの塩化スズ(II)と塩化パラジウムを混合することによって生成される。Sn(II)は、恐らくはPd/Sn 錯体中のスフェア中でのレドックス反応を経由して、Pd(II)種を還元し、その結果として、より低密度のスズポリマー層中に高密度の金属コアを有するコロイド懸濁液が得られる。このコロイドの中心部分は、Pd₃Snであると報告されている化学量論的金属間化合物で作られる。この内部コアは、原則的にゼロ又は+1の酸化状態にあるパラジウム原子を20個まで含むクラスターであると考えられている。この内部コアが、無電解金属析出をもたらす初期金属還元における実際上の触媒である。

【0005】随伴する塩化物イオンと共にオキシ架橋及び／又はヒドロキシ架橋されたオリゴマーとポリマーの外殻を形成する、加水分解スズ(II)種とスズ(IV)種の層が、前記コアの周りを囲んでいる。この層は、β-スズ酸として知られている。このコロイド懸濁液の組成は、Pdに比べて高濃度(多モル過剰)のスズ(II)イオンを含み、このイオンは加水分解を続け、初期に形成されたコロイド粒子の外部表面上に、より重合度の高いオリゴマーを形成する。従って、外部スズ殻の厚さと重合度は時間と共に変化する。その結果として得られるコロイド粒子は負の実効電荷を有する。

【0006】活性化プロセスとして当業者に公知のように、外部ポリマー外殻の付着特性が、めっきされるべき素地に前記触媒を付着させる。外部スズ殻の負の電荷によって、その特有な素地付着を生じさせるコロイドが凝集することが防止される。Sn(II)の還元力は、めっきを開始するのに必要な低原子価Pd状態に前記触媒コアを維持する酸化防止／保護層として作用する。活性化の後、前記触媒コアを露出させる促進段階が行われる。この促進は、様々な手段によって、例えば、可溶性SnCl₄²⁻を形成するために高い塩化物イオン濃度でスズ(II)保護層を溶解することという「サブトラクティブ」(Subtractive)タイプの手段によって、又は、外界からの酸素に露出することによって前記殻を溶解度のより高いSn

(IV)へと酸化することによって、達成可能である。

「アディティブ(additive)」タイプの促進方法も知られている。例えば欧州特許出願第 90105228.2 号は、PdCl₂の酸性溶液を完全な吸収コロイドに塗布することを開示する。その粒子のスズ(II)ポリマー層がパラジウムイオンを系中で還元し、めっきがその上に生じることが可能な金属Pd析出物を形成する。

【0007】活性化の後、その素地が無電解めっき溶液中に浸漬される。典型的な無電解金属めっき溶液は、析出されるべき金属の可溶性イオンと還元剤を含み、更には、望ましいめっき速度と析出形態と他の特徴を有する安定した浴を得るために必要とされるような他の配位子と塩と添加剤を含む。一般的な還元剤として、次亜リン酸塩イオン(H₂PO₂⁻)、ホルムアルデヒド、ヒドラジン、ジメチルアミン-ボランが挙げられる。還元体は、前記触媒コアにおいて不可逆的に反応し、活性水素種、恐らくは水素化パラジウムを生成する。この表面水素も、浴中の可溶性金属錯体に電子を移動させて触媒の上部表面上に金属析出物を生じさせる強力な還元体であり、この金属析出物は、最終的には、外部溶液に対する接触を遮断するのに十分のように触媒コアを覆う。銅、ニッケル、コバルトのようなある種の析出物の場合には、その発生期の層自体が、水素で「充填」され、金属イオンを金属に還元し続け、活性化された表面上に無電解析出物の「自己触媒的」累積をもたらすことが可能である。競合反応の形で、表面水素原子が結合し、H₂気体を放出する。この後者の反応が完全に抑制されたことはない。従って、無電解浴中の利用可能な還元当量の全てが、金属析出のために完全に使用し得るわけではない。適正に触媒された表面の場合には、無電解金属めっき溶液の選択は、伝導率、磁気特性、延性、粒度と粒子構造、耐蝕性のような、その析出物の望ましい特性によって決定される。

【0008】そうしたパラジウムスズ触媒系は、幾つかの制約を与える。少なくとも3つの段階が、即ち、活性化段階と促進段階とめっき段階が必要である。均一なめっきを与えるために、素地の前処理段階と他の追加の段階が必要であることが多い。更に、コロイド触媒は容易に酸化され、スズ(II)イオンも、Sn(II)塩の規則的な添加によって補充されなければならない。更に、そのコロイドの大きさが、充填密度を決定し、従って、例えば大きさ約1,000 オングストローム未満の物体のような微小な物体の均一なめっきを困難にする可能性がある。「サブトラクティブ」タイプの促進においては、素地表面への付着をもたらすスズ(II)殻部分を溶解することなしにそのパラジウムコアを露出させるという、正確で且つ往々にして困難なバランスを必要とする。更に、Pd/Sn 触媒の素地付着は、相対的に非特異的な現象であることが発見されている。例えば、この触媒は、滑らかなフォトレジスト被覆に対しては不十分にしか付着

せず、従って、より粗い表面とするための予備エッチング段階を必要とし、それによって処理時間とコストが増大してしまう。高分解能リソグラフィーのような数多くの状況では、そうした予備エッチングは不可能である。更に、幾つかの材料は、「コロイドと親和力を持たない (colloidophobic)」ものであり、即ち、Pd/Sn 触媒が吸着されない材料である。これらの材料は、シリカ、特定の金属、幾つかのプラスチックを含む。

【0009】最近、パラジウム触媒と、ポリアクリル酸又はポリアクリルアミドの素地被覆を一般的に使用する、幾つかの無電解めっき方法が報告されている。本明細書に全て参考として組み入れられる米国特許第 4,981,715号と、同第 4,701,351号と、Jackson, J. *Electrochem. Soc.*, 135, 3172-3173 (1988) を参照されたい。

【0010】パターン形成された金属化画像を生じさせる一般的方法は、フォトレジスト被覆の使用を含む。別の金属化方法では、フォトレジストを素地表面に適用し、そのレジストを露光して、そのフォトレジスト被覆に選択的溶解可能部分をもたらし、その選択された素地表面部分を露出させるために現像剤を使用し、これらの選択部分を金属化し、その後で残留レジストを素地表面から取り去る。概括的には、本明細書に参考として組み入れた、Coombs, *Printed Circuits Handbook*, ch. 11 (McGraw Hill 1988) を参照されたい。プリント/エッチング方法は、回路線の製作の場合に、回路図形を画定するためにフォトレジストを使用して銅層が選択的に化学エッチングされるサブトラクティブ法である。より高性能の応用物の場合には、その回路側壁が均一で且つ概ね垂直であることが重要である。しかし、プリント/エッチング方法には分解能の限界があり、この分解能の限界は、この方法の「サブトラクティブ」的特徴に固有である。

【0011】

【発明の構成】本発明は、従来の系の数多くの限界を克服する無電解金属めっき触媒系を含む。本発明の1つの側面において、無電解めっき触媒に配位することが可能であり且つその化学基の少なくとも一部分がその素地に化学的に結合される1つ以上の化学基を有する素地を提供する段階と、この素地を前記無電解金属めっき触媒と接触させる段階と、前記素地上に金属析出物を形成するために、無電解金属めっき溶液と前記素地を接触させる段階を含む方法が提供される。これらの化学基は、例えば素地に共有結合的に結合させられることが可能である。

【0012】別の好ましい側面では、本発明は、選択的な無電解金属化のための方法を提供し、この方法は、無電解金属化触媒に対する素地の反応性を選択的に変化させる段階と、この素地を前記無電解金属化触媒と接触させる段階と、前記素地上に選択的な無電解析出物を形成

するために、無電解金属化溶液と前記素地を接触させる段階を含む。この素地の反応性は、例えば、配位基又は前駆体基の異性化反応、光開裂反応 (photocleavage)、その他の変換による素地上の触媒配位基又はその前駆体の選択処理によって、変化させることが可能である。そうした直接的な変性は、従来の選択的めっき技術よりもさらに直接的で且つ簡便な形で選択的めっきを可能にする。

【0013】特に、本発明は、フォトレジストを使用しない、又は、吸着タイプの含スズめっき触媒を使用しない、選択的無電解めっき法を提供する。

【0014】無電解触媒に配位することが可能な1つ以上の化学基は、様々な手段によって備えられる。素地の形成材料が触媒配位基を含んでいてもよく、例えばポリビニルピリジン素地やアルミナ素地であってよい。そうした配位基を本来的に有しない素地は、配位基を備えるために処理されてよい。例えば、配位基の供給源が、その素地の形成材料の1つとして調合されてよい。この代わりに、素地は、適切な処理を受けることによって、必要な触媒配位基を与える適切な前駆体基を含んでいてもよい。このような処理は、その特定の配位基に応じて様々であろうが、例えば前駆体基の熱分解、化学試薬による処理、異性化や光開裂のような光化学的変性、及びプラズマエッチングを含む。更に、このような処理方法は、配位基がそれに結合可能なヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基他のような前駆体基を与えることが可能である。更に、配位化学基とその前駆体は、その配位基を含む化合物又は組成物と素地表面の少なくとも一部分を接触させることによって、付与することが可能であり、そうした配位基は、例えば化学的及び/又は物理的な相互作用によって、その素地表面に十分良好に付着することが好ましい。化学結合の形成が、素地付着手段として使用される場合には、素地付着と触媒配位の作用が、単一の分子の付与によって、又は、多数の分子を付与したのちそれらの間の結合によって実現されてもよい。

【0015】一般的に優れた触媒活性を与えるので、パラジウム (II) の化合物や組成物と好ましくは一緒に、無スズ触媒を含む、様々な金属化触媒が使用し得る。素地は、例えば水性溶液又は有機溶剤溶液のような金属化触媒溶液で処理されることが好ましい。その触媒溶液の安定性を強化し、それによって適切な触媒活性を与え、更にはその触媒溶液の容易な使用と貯蔵を実現するために、その触媒溶液は、補助的な配位子、塩、緩衝剤のような他の材料を含むことが好ましい。

【0016】本発明に従って無電解めっきされる素地は、伝導性材料、半導体材料、非導電性材料、更に特に、プリント配線板又はその先駆物のような電子実装基板のような、様々な材料であってよい。本発明の好ましい側面では、本発明は、脂質細管微細構造 (lipid tubul

e' microstructure) の金属化のために使用される。例えばコバルト、ニッケル、銅、金、パラジウム、及び様々な合金のような広範囲の金属が、本発明によって無電解めっき可能であると考えられている。

【0017】当業者には明らかなように、本発明の顕著な利点は、吸着に基づく従来のPd/Sn コロイド触媒系と比較して、より少なく且つより単純な処理段階しか必要としない無電解触媒系と、無スズ触媒を含む、より安定で且つ取扱い易い触媒の使用と、より高密度で開始されるめっき及び均一性と選択性がより一層高いめっきを可能にする、触媒の素地付着性の改善を含む。本発明は、素地配位基の選択的パターン形成を可能にし、それによって、従来のフォトレジストのパターン形成段階を使用することなしに、選択的な金属析出を可能にする。

【0018】本発明の無電解金属化触媒と素地化学基との間の相互作用に関して本明細書で使用される術語「配位する(ligate)」や「配位する(ligating)」や「配位(ligation)」は、誘引(attraction)、結合(binding)、錯体形成(complexing)、キレート形成(chelating)、又は、封鎖(sequestering)の性質と度合の如何に係わらず、その触媒と素地化学基との間のあらゆる誘引、結合、錯体形成、キレート形成、又は、封鎖を意味する。

【0019】本発明によってめっき可能な素地又は素地表面の多くは、無電解めっき触媒に配位することが可能な化学基又はその化学基の適切な前駆体を本来的に含む。例えば、ポリビニルピリジン薄膜は、触媒配位基として働くピリジン側鎖を有し、そうした化学基を本来的に含む。本明細書中で述べるように、ピリジン基は、パラジウム触媒にとって特に好ましい配位基であることが見い出された。配位基としてのピリジン部分に関しては、本明細書に参考として組み入れられるCalvert他、*Inorganic Chemistry*, 21, 3978 (1982)を参照されたい。同様に、酸化アルミニウムを含む素地は、アルミナのAlO基及びAlOH基によってパラジウム触媒に結合する。更に、配位材料は、その素地の唯一の成分である必要はない。従って、その触媒と配位するのに十分な配位部分が素地表面に与えられるならば、その配位材料を、素地を形成する数多くの成分の1つとして物理的にブレンドしてよい。

【0020】そうしたブレンド方法において生じる可能性のある欠点は、第2の材料を多量に混入することがその原材料の薄膜形成特性又はその他の特性を損なう可能性があるということである。この問題の実現可能な解決策は、配位成分と界面活性剤の相対的な溶解度/極性の適正な選択によって、原材料の中に、界面活性剤の形の配位成分を混入することである。僅かのパーセントの界面活性剤を塊状材料の中に混入させることによって、その配位成分の表面濃度を高くすることが可能となる。類似の方法がフォトレジスト技術で使用されてきたが、この方法では、その界面活性剤の高い表面濃度による表面

張力の低下によって薄膜の平面性を増大させる目的で、少量の界面活性剤がフォトレジストの中に調合される。

【0021】適切な配位基を本来的に持たない数多くの素地を、必要な配位基を有するように容易に変性することが可能である。素地の変性方法は、熱分解、1つ以上の化学試薬との素地表面の反応、光子又はイオンの照射、気相変性(vapor phase modification)、グラフト重合、X線照射と核放射線による処理、又は、更に一般的には、その素地の望ましい変換を生じさせる全ての処理を非限定的に含む。可能な1つの変性方法は、ポリイミド表面を加水分解し、その加水分解された表面を、例えばβ-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンのような、適切な配位基を有するシラン試薬と反応させることを含む。別の方法は、その素地表面上にヒドロキシル基を与えるために、Cr₂O₇²⁻溶液によってポリエチレン表面を化学エッチングすることを含む。その後で、このヒドロキシル基を、例えば、ピリジル配位基を有する塩化ニコチノイルのような配位基を含む適切な化合物と縮合反応させる。幾つかの表面素地変性方法が、素地表面の簡便な選択処理を可能にする。例えば、配位基を露呈させるために表面を光化学的に変性することが可能である場合には、マスキングされた放射線(光)にその表面を露出させ、触媒結合部位のパターンを直接的に生じさせることが可能である。適切な触媒による処理の後に、このパターン形成された触媒表面を、使用マスクのネガ型画像を生じさせるために無電解金属化することが可能である。

【0022】素地を直接的に変性するのではなく、素地表面の間接的変性によって、適した配位基をその素地に与えることが可能である。例えば、素地を、その各々の層が1つ以上の適切な配位剤を含む1つ以上の薄膜層で被覆してもよい。この薄膜層は、例えば、その素地に化学的及び/又は物理的に付着可能な官能基を含むことによって、その素地に良好に付着することが好ましい。

【0023】そうした薄膜の付着作用と配位作用は、単一の分子の使用によって、又は、その代わりに、各分子の間での引き続いての連結を伴う多数の分子の使用によって達成され得る。例えば、β-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンは、配位作用と素地付着作用の両方を与える。アルコキシシラン基は、その化合物を素地に化学的に結合させることが可能である。例えば、トリメトキシシリル基は、石英素地の表面ヒドロキシル(シラノール)官能基と反応し、その素地に直接的に結合してメタノールを放出する。このようにして結合したシリルピリジル分子のピリジル部分は、めっき触媒とキレート化するための配位子として作用する。

【0024】上述のように、付着作用と配位作用が、化学基各々の間の結合形成又は他の連結を伴った多数の化学基によって達成され得る。多数の官能基を接続する連結は、様々な長さで化学組成であってよい。その例に

は、3-（トリメトキシシリル）プロピルアミンと、キノリン-8-スルホン酸クロリドが含まれる。アミノシランが素地吸着剤として用いられる。この場合、被覆された素地がキノリン-8-スルホン酸クロリドと反応させられ、そのSO₂Cl基が被覆表面のアミン基とカップリングしてスルホンアミド連結を形成し、そのキノリン基が触媒配位部分として働く。同様に、3-（トリメトキシシリル）プロピルアミンを素地に適用し、その後で、アミド連結を形成するために、4,4'-ジカルボニルクロリド-2,2'-ビピリジンの酸塩化物基と反応させることが可能である。この錯体のピリジル部分は、触媒配位基として働く。例えば3-（トリエトキシシリル）プロピルアミンのような他のシリルアミンを、同様の仕方で縮合させることが可能である。別の方法では、メタノール放出による酸素-シリル結合の形成の後にそのアミノ基が塩化ニコチノイルのような適切な配位化合物と縮合することが可能な、例えば3-（トリメトキシシリル）プロピルアミンのような適切な配位前駆体と、化学エッチングされたポリエチレン素地のヒドロキシル基とを縮合させることが行われる。

【0025】選択的な光化学的パターン形成と金属化が、放射線（光）感受性発色団を含む配位化学基の使用によって達成される。この場合、選択的光分解又は放射アブレーションによって素地表面上の化学基が変性され、選択された薄膜表面区域内の配位能力が著しく低下するか又は取り除かれる。その後、その素地をめっき触媒と金属化溶液に引き続き暴露することによって、使用フォトリソのポジ型画像が得られる。例えば、β-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンのピリジル基は、パターン形成とそれに続くマイクロリソグラフィ技術による素地表面の選択的金属化を容易にするための発色団として働く。

【0026】同様に、選択的光分解によってその薄膜中の非配位性基が配位基に変換される配位薄膜を使用することが可能である。例えば、アゾキシベンゼン誘導体は、弱く又は全く配位しないアゾキシベンゼン基から、配位する2-ヒドロキシアゾベンゼン基に光異性化する。2-ヒドロキシアゾベンゼンと2-（2-ピリジルアゾ）-1-ナフトールのキレート能は、本明細書に参考として組み入れられるCalabrese 他, *Inorg. Chem.*, **22**, 3076 (1983)に既に説明されている。光-フリース反応は、適切な配位基を与えるための別の可能な手段である。この反応によって、例えば、ポリアセトキシスチレンを紫外線照射して、配位する2-ヒドロキシアセトフェノン部分を与えることが可能である。

【0027】使用する放射線（光）感受性材料の種類に応じて、このような変換を、様々な露光源と画像形成手段を用いて達成し得る。例えば、紫外光又は可視光がある種の変換に適しているだろうし、一方、他の変換には、電子ビームのような露光源又はX線処理を必要とす

るだろう。このようなエネルギー源は、例えば紫外線コンタクトプリンター (ultraviolet contact printer) とプロジェクションステッパー (projection stepper)、電子ビームライター (electron beam writer)、及びX線近接プリンター (x-ray proximity printer) のような、当業者には公知の画像形成手段によって提供し得る。

【0028】配位薄膜のこのようなパターン形成のためには、その薄膜が超薄膜であることが好ましく、本明細書では、この「超薄膜」とは、一個の分子層（単分子層）〜約10個の分子の層の間の複合厚さの薄膜を意味するものと定義される。このような薄膜は、当業で公知であるように、浸漬被覆方法又は蒸着方法によって形成し得る。配位基の多重層で作られる配位薄膜では、高度に選択的なめっきを与えないであろう。放射線（光）照射は、多重層薄膜の厚さ全体を十分に透過することは不可能であり、望ましくない素地表面区域内に配位基をそのまま残留させ、それによって、非選択的なめっきを結果的にもたらすだろう。照射が超薄膜の厚さを容易に透過することが可能であるため、このような超薄膜は、より高い精度でパターン形成が可能であり、その結果として、より高い画像分解能を得ることが可能である。

【0029】上記のように、本発明は、溶液からの金属化触媒に結合することが可能な化学官能基を含む素地表面を与える。触媒を素地表面に結合させる方法の1つは、金属-配位子錯体形成か配位反応による。理論に拘束されるものではないが、素地配位子Lが例えばパラジウム (II) 触媒のような無電解触媒に結合する能力は、次の一般化された錯体化反応 (I) に関する生成平衡定数K_fを測定することによって容易に決定される。

【0030】



式中、K_fは反応 (I) における「生成物濃度：反応物濃度」の比率に等しく、即ち、

【0031】

【数1】

$$K_f = \frac{[\text{PdL}^{2+}]}{[\text{Pd}^{2+}][\text{L}]}$$

である。

【0032】大きな値のK_fは、配位子に対する触媒の強力な又は本質的に不可逆的な結合を示すだろう。これに関して概括的には、錯体形成反応の例が表にまとめられている A. Martell 他, "Critical Stability Constants", Plenum Press, New York (1975) を参照されたい。パラジウム (II) 配位反応に関しては僅かしかデータが報告されていないが、錯体形成反応の一般的傾向は、Ni (II) に関する生成定数値を調べることによって得ることが可能である。パラジウムは周期表ではニッケルの直ぐ下にあり、ニッケルに類似した配位特性を有す

る。ニッケルイオンに関する結果は、キレート効果によって多座配位子(キレート)がその対応する単座基よりも大きい K_f を与えることを示している。この場合、術語「単座基」は、1つだけの配位子結合部位を与えることが可能な化学基を意味し、術語「多座基」は、1つより多くの配位子結合部位を与えることが可能な、少なくとも1つの化学基を意味する。例えば、2,2'-ビピリジンによるNi(II)のキレート化は、ピリジン錯体よりも10,000倍安定であり、且つビス-ピリジン錯体より30倍安定な錯体を結果的に生成する。更に、より高い K_f が、後続の金属化の際に素地に対して相対的により大きな付着性を有する、金属析出物を与えると考えられる。

【0033】従って、ビピリジルは無電解金属化触媒と共に相対的により強力な結合を形成し、それによってより高品質の金属析出物を与えるので、ビピリジルはモノピリジルよりも好ましい。適切な多座配位基の使用によって、滑らかな無エッチング表面上における約2500オングストローム以上の厚さの金属めっきを含む、厚い付着金属めっきを析出させることが可能である。ビピリジルに加えて、例えば2,2':6,2''-ターピリジン、オキサラート、エチレンジアミン、8-ヒドロキシキノリン、1,10-フェナントロリンのような数多くの他の多座基も適切な配位基として用い得る。有機ホスフィン、ニトリル、カルボキシラート、チオールもパラジウム無電解金属化触媒と良好に配位し、即ち、大きな K_f を示すだろう。例えば、3-メルカプトプロピル-トリエトキシシラン、2-(ジフェニルホスフィノ)-エチルトリエトキシシラン、シアノメチルフェニルトリメトキシシランが、本発明による適切な触媒配位基として働き得る。その配位子中に反結合(π^*)電子軌道を有する配位基、例えば、ピリジンと他の含素芳香族化合物のような芳香族ヘテロ環も好ましい。このような基は、錯体形成を促進する $\text{dp}\pi \rightarrow \pi^*$ 逆結合相互作用を生じさせる。例えば、塩化ベンジル基は貧弱な配位能力しか持たないが、アルキルビピリジルは無電解触媒に対する良好な配位を与えるということが発見された。

【0034】パラジウム、白金、ロジウム、イリジウム、ニッケル、銅、銀、金のような金属と、それらの様々な化合物を、本発明による無電解触媒として使用することが可能である。パラジウムや、パラジウムを含む化合物と組成物が、一般的に優れた触媒活性をもたらし、従って好ましい。特に好ましいパラジウム種は、二塩化ビス-(ベンゾニトリル)パラジウム、二塩化パラジウム、 Na_2PdCl_4 を含む。カリウム塩、テトラエチルアンモニウム塩のような他の PdCl_4^{2-} の塩も、適している。

【0035】本発明の方法に使用される無電解金属化触媒を、例えば水性溶液又は有機溶剤溶液として、溶液の形で素地に適用(塗布)することが好ましい。適した有機物として、ジメチルホルムアミド、トルエン、テトラ

ヒドロフラン、及び金属化触媒がその中に有効濃度で溶解可能であるその他の溶媒を挙げ得る。

【0036】素地を触媒溶液と接触させるための手段は広範囲に亘って様々であり、溶液中への素地の浸漬とスプレー塗布を含む。接触区域の全面的な金属化を与えるために必要な触媒溶液接触時間は、触媒溶液組成とその熟成に応じて変化する。

【0037】好ましくは分解防止のために安定化された、様々な触媒溶液が、良好に使用されてきた。例えば、その触媒溶液は、触媒の安定性を増大させるための補助的な配位子や塩や緩衝剤やその他の材料を含んでもよい。ここでも理論に拘束されることを望まないが、例えばL. RasmussenとC. Jorgenson, *Acta. Chem. Scand.* 22, 2313 (1986)に報告されているように、本発明に使用される多くの触媒溶液が、オリゴマー化と不溶性オキシ化合物の形成によって経時的に分解すると考えられている。その触媒溶液中の触媒オリゴマーの存在が、金属化を誘起する触媒の能力に悪影響を及ぼし、及び/又は、パターン形成された素地の金属化の選択性を阻害する可能性がある。例えば、このような触媒オリゴマーの分子量が増加するにつれて、そのオリゴマーの溶解度が低下し、その触媒の沈殿が生じる可能性がある。

【0038】当業者にとって明らかであるように、触媒溶液を安定化させるための適切な試薬は、使用される特定の触媒に応じて変わり得る。例えば、 $\text{Cl}_3\text{PdOPdCl}_2(\text{H}_2\text{O})^3-$ や $\text{Cl}_3\text{PdOPdCl}_3^4-$ のような構造が想定される金属化触媒のオキシ架橋オリゴマーの形成を抑制するために、過剰の塩化物イオンを加え、かつpHを低下させることによって、 PdCl_4^{2-} の金属化触媒を水性溶液中で安定化させることが可能である。このことは、十分な濃度の塩化ナトリウムか塩化テトラエチルアンモニウム(TEACl)を含む触媒溶液の安定性が、そうした試薬を含まない PdCl_4^{2-} 溶液の安定性に比べて大きいことによって裏付けられる。このような触媒の安定化は、その触媒溶液の調製中に塩化物イオン濃度を調節することによって、又は、その触媒溶液が最大限度の触媒活性を得た後に塩化物イオン濃度を調節することによって、行うことが可能である。塩化物の他に、触媒オリゴマーの形成を防止する他のアニオン(例えば臭素イオンやヨウ素イオン)も、触媒溶液を安定化するための適切な試薬である。

【0039】カチオンの効果も認められている。例えば、 Na_2PdCl_4 に対する塩化ナトリウムの適切な使用が、活性で安定した触媒溶液を与える。しかし、この溶液中において塩化ナトリウムの代わりに塩化アンモニウムを使用する場合には、金属化触媒としての活性が僅か又は全くない溶液が結果的に生じる。この場合には、その触媒活性の欠如は、溶液中で安定なシス-又はトランス- $(\text{NH}_3)_2\text{PdCl}_2$ 種が形成される結果であろうと考えられる。

【0040】塩化ナトリウムの代わりにTEAClを使用す

ることによって、触媒溶液が最大限の活性に達するための誘導時間がより短くなるが、一方、活性になってしまうと、その触媒溶液は数日間だけ選択的で且つ安定した状態を保つにすぎない。更に、幾つかのカチオンが適切であり得るが、カチオンの選択はその特定の金属化プロセスに応じて決定されるだろうということを指摘し得る。例えば、先端的なマイクロエレクトロニクスの用途においては、一般的に可能な限りナトリウムイオンの使用が回避され、従って、触媒溶液安定剤としてTEACIを使用することが好ましいだろう。

【0041】より高いpHの(より低い酸性度の)、例えば4より高いpHの触媒溶液を、適切な緩衝剤溶液を用いて安定化することが可能であることも発見された。触媒溶液のpHは、その金属化触媒と有意に配位することはない緩衝剤成分によって、調節されることが好ましい。Pd(II)金属化触媒の場合には、好ましい緩衝剤は、Aldrich Chemical Companyから入手可能な、本明細書では「MES」と呼ぶ2-(N-モルホリノ)エタンスルホン酸である。この緩衝剤は、6.15のpKaを有し、Goodell, *Biochemistry*, 5(2), pp. 467-477 (1966)に説明されている。

【0042】これに加えて、溶液調製方法が、本発明に使用する触媒溶液の安定性と金属化活性に影響を与えることが発見された。例えば、本明細書の実施例16、17に示される触媒溶液は、各々に概ね等しい初期量の酢酸塩緩衝剤と塩化ナトリウムと $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を使用して調製される。本明細書の実施例16では、 NaCl と $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を含む水性触媒溶液が、室温での調製から約24時間後に金属化触媒として最大限の活性に達する。この活性溶液に前述の量の酢酸塩緩衝剤を加えることによって、その触媒活性が維持される。これとは対照的に、水性溶液中における酢酸塩緩衝剤と NaCl と $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の同時混合による、本明細書の実施例17に説明されるような触媒溶液の調製の場合には、金属化触媒としての最大限の活性に達するのに約11日間を要する触媒溶液が得られる。

【0043】触媒溶液の成分が、素地配位部位と結合するための触媒と競合する可能性があるということも、発見されている。例えば、4,4'-(ジカルボン酸-(N-3-(トリメトキシシリル)プロピル)アミド))-2,2'ビピリジンの場合には、そのビリジル基のpKa値は、一プロトン化(monoprotonation)の場合には約4.44であり、二プロトン化(diprotonation)の場合には約2.6である。これについては、K. Nakamoto, *J. Phys. Chem.*, 64, 1420 (1960)を参照されたい。例えば、 PdCl_2/HCl (水性)触媒溶液の場合には、 HCl は、そのビリジル基をプロトン化し、この部位のパラジウム触媒との結合と有効に競合するだろう。金属化触媒とこのようなプロトン化配位基との間に静電的相互作用が依然として生じる可能性はあるが、配位タイプの結合は大きく減少するで

あろう。例えば、触媒溶液からこのような配位競合物を除去することによって、素地配位官能基への前記触媒の配位タイプの結合が増加することが発見された。

【0044】様々の種類の素地が本発明によって使用可能である。例えば、その素地として、タングステンか銅のような伝導性材料(例えば銅被覆プリント配線板)、ドーピングされたシリコンのような半導体材料、エレクトロニクス用途に使用されるポリマー素地又はセラミック素地のような誘電材料、フォトレジスト被覆とガラス素地と石英素地のようなその他の素地を挙げ得る。同様に、コバルト、ニッケル、銅、金、パラジウム、及びそれらの合金、更には、パーマロイ(permalloy)と呼ばれるニッケル-鉄-ボロン合金のような他の合金等の様々な金属が、本発明によってめっきされ得る。適切な工業用の無電解金属化浴として、Shipley Company (Newton, Massachusetts)によって市販されている、Niposit 468と呼ばれるニッケル無電解めっき溶液を挙げ得る。

【0045】本発明の方法は、両面プリント配線板や多層プリント配線板のスルーホール表面を金属化することを含む、プリント回路とプリント配線板製造における無電解めっきや、セラミック抵抗器とセラミック配線板のようなセラミック材料上のめっきや、集積回路のめっきのような、概ね全ての無電解金属化プロセスに使用可能である。更に特に、プリント配線板のスルーホールの金属化に関しては、本発明によって、一般的には非伝導性のスルーホール壁が、無電解触媒配位基を含む化合物又は組成物と接触させられる。その配位化合物又は組成物を液状担体と混合し、この混合物を用いてスルーホール表面を処理することが可能である。このような予備処理の後に、処理されたスルーホール表面を、適切な無電解触媒(例えば本明細書の実施例12に説明される触媒溶液)と接触させ、その後で、そのスルーホール壁を標準的な方法で金属化する。スルーホールの無電解ニッケルめっき又は無電解銅めっきが一般的である。

【0046】本発明は、特に電子プリント配線板内の回路線(circuit line)を作る上で有益である。無電解めっきは、概ね垂直の側壁を有する高分解能の回路線の作製を可能にするアディティブ法である。本発明は、フォトレジストパターン形成段階を使用することなく、高分解能の回路線の作製を可能にする。例えば、上記のように、適切な配位基又はその前駆体を、素地表面上に選択的なパターンの形の配位基を与えるように、選択的に変性させることが可能である。その後に行われる金属化において、金属化されたパターン形成画像が与えられる。

【0047】本発明の方法は、約10層までの二分子膜で形成された中空円筒構造である脂質細管微細構造を金属化するためにも有益である。その典型的な直径は約0.2~0.3ミクロンであり、その壁厚さは約5~50ナノメートルである。その脂質の露出したホスホコリン先端基又はリン酸基が、触媒配位基として働くことが可能であ

る。

【0048】本明細書に参考として組み入れられる米国特許第4,911,981号に説明されているように、電磁放射線吸収器、電子放射表面、放出制御剤(controlled release agent)を含む、金属化細管と金属化細管複合材料に関する数多くの応用例が知られている。従来の脂質金属化方法は、一般に数多くの処理段階を必要とし、その結果として、その脂質の破損を生じさせ、形成時の細管から金属化細管へ、その縦横比(アスペクト比)を著しく減少させる。金属化処理中にその細管の縦横比を維持することが、数多くの微細構造の応用物にとって非常に望ましい。本発明による金属化においては、従来の系に比較して、処理時間と処理段階が少なく、従って細管の縦横比の維持が可能となる。

【0049】本発明は、以下の実施例を参照することによって、より良く理解されるであろう。

【0050】

【実施例】

概括的説明

以下の実施例では、接触角の測定は全て、水滴とNRL Zisman型の接触角ゴニオメーターを用いる不動滴下法(sessile drop method)によって、水を用いて行った。紫外線吸収データを、Cary 2400 分光光度計上に記録した。シリカスライド上の薄膜の測定のために、モル吸収係数(ϵ)を、 10 M の表面濃度と $2 \times 10^{-7} \text{ cm}$ の薄膜経路長さに基づいた測定吸収値から計算した。乾燥に使用する窒素ガスを、 $0.22 \mu\text{m}$ フィルターを通すことによって使用前に濾過した。水は全て脱イオンした。

【0051】次の術語は、本実施例で括弧を付けて記される時に、次の意味を有する。

【0052】「標準清浄化方法」は、30分間に亘って1:1 v/v 濃HCl:メタノールの溶液中に素地を浸漬することを意味する。その素地を、水で洗浄し、濃硫酸中に30分間に亘って浸漬し、その後で沸騰水の容器に移し、使用するまでその中に貯蔵する。使用の直前に、その清浄な素地を沸騰水浴から取り出し、窒素で乾燥させるか、その代わりにアセトン中に漬けた。

【0053】「100 %Co金属化浴」は、次のように調製した浴を意味する。 6.0g の $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と、 10.0g の NH_4Cl と、 9.8g のエチレンジアミンテトラ酢酸二ナトリウム塩を脱イオン水 150mL 中に溶解し、 1 M NaOH (水)溶液を加えることによって、そのpHを8.2にした。水 100mL 中のジメチルアミンボラン錯体 8.0g から成る溶液1体積に対して、3体積の上記Co溶液を加えた。「50 %金属化浴」は、1体積の前記「100 %金属化浴」を1体積の水で希釈することによって調製した浴を意味する。「25 %金属化浴」は、1体積の前記「100 %金属化浴」を3体積の水で希釈することによって調製した浴を意味する。

【0054】「MES 緩衝液」は次のように調製した溶液

を意味する。溶解するまで攪拌を伴いながら 2.13g の $\text{MES} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 固体を水 50mL に加えた。希NaOHを滴状に加えることによって、その溶液のpHを4.9 ~ 5.0 に調節した。最終的な緩衝液を作るために、その溶液を 100mL に希釈した。この溶液は 0.1M のMES 濃度を有し、これを本明細書では「MES 緩衝液A」と呼ぶ。「MES 緩衝液B」と「MES 緩衝液C」を、これらの溶液のpHが各々に5.7と6.4であることを除いて、「MES 緩衝液A」と同様の仕方では調製した。

【0055】実施例1

本実施例は、浸漬被覆による素地表面上への配位層の付与法を例示する。

【0056】1インチ平方の溶融シリカスライド(ESCO Products又はDell Optics)を、「標準清浄化方法」で清浄化した。清浄な親水性の素地表面を示す 5° の接触角を得た。窒素下でこのスライドを乾燥し、そのスライド両面の露出を可能にするガラスホルダーの中に置いた。このアセンブリを、酢酸中の 1mM トルエン溶液 250mL と更に1 % (v/v) β -トリメトキシシリルエチル-2-ピリジン(Huls America- Petrarch Systemsから入手可能)とを含むビーカーの中に入れた。約 65°C の温度に達するまで約40分間に亘って、その溶液を加熱した。その溶液は加熱中は透明無色のままだった。スライドをその溶液から取り出し、トルエン中で2回洗浄した。その直ぐ後に、シラン化合物の付着を完全にするために、ホットプレートの表面上で 120°C で3分間に亘ってスライドを焼成した。加熱後に、そのスライドは、より疎水性であるシラン化合物が親水性石英表面へ結合していることを示す、 45° の接触角を有した。こうして被覆されたスライドの紫外線吸収スペクトルを、非被覆の溶融シリカスライドの対照基準と比較して計測した。吸収極大は 200nm と 260nm において認められ、前者では $\epsilon = 4900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり、後者では $\epsilon = 3700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ だった。このスペクトルと、アセトニトリル中の β -トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンのスペクトルの間の一致が、溶融シリカ表面に対する前記シラン化合物の結合を立証した。表面と溶液の類似体のバンドの相対強さに基づく計算によると、前記シラン化合物はほぼ単分子層での平均表面被覆である。

【0057】実施例2

本実施例は、スピン被覆による素地表面上への配位薄膜の付与法を例示する。

【0058】1インチ平方の溶融シリカスライドを「標準清浄化方法」で清浄化し、実施例1の説明の通りに乾燥した。そのスライドをHeadway Research Standard Model Spincoaterの真空チャック上に置いた。そのスライドの上部表面全体に、酢酸中に 1mM メタノールと更に1 % (v/v) β -トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンとを含む溶液を塗布した。30秒間に亘って 6000rpm でそのスライドをスピンさせることによって過剰な溶液を取

り除いた。その後で、ホットプレート表面上で120℃で3分間に亘ってそのスライドを焼成した。加熱後には、そのスライドは44°の接触角を与えた。その紫外線吸収スペクトルは、実施例1で調製された被覆スライドの紫外線吸収スペクトルと量的に類似していたが、この場合には塊状薄膜の形成に相応するように、そのスペクトルバンドは、実施例1のスペクトルの対応するバンドよりも強く且つ広幅であった。

【0059】実施例3

本実施例は、1つから数個の分子層厚さの表面薄膜を生じさせるための、前記塊状薄膜の外側層のストリッピングを例示する。

【0060】実施例2で調製された被覆シリカスライドを、そのスライド両面の露出を可能にするガラスホルダー内に置いた。そのアセンブリをテトラヒドロフラン中に浸漬し、その溶液を0.5時間に亘って沸騰させた。その溶液からスライドを取り出し、室温のテトラヒドロフランで洗浄し、窒素下で乾燥させた。その紫外線吸収スペクトルは実施例1で調製されたスライドのスペクトルに匹敵し、このことは、その薄膜の外側層が取り除かれ、1つから数個の分子層の厚さの超薄薄膜が素地上に生じたことを示している。

【0061】実施例4

本実施例は、配位薄膜前駆体のインシトゥ(in situ)形成と、それに続く素地表面への配位薄膜前駆体の付着法を例示する。

【0062】配位前駆体は、4,4'-ジカルボニルクロリド-2,2'-ビピリジンだった。この化合物を、本明細書で援用するA. Sargeson 他, *Aust. J. Chem.*, **39**, 1053 (1986) に説明されるように、4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジン(Aldrich Chemical Co.)を酸性過マンガン酸カリウムを用いて酸化し、4,4'-ジカルボキシ-2,2'-ビピリジンにすることによって調製した。このジカルボキシ化合物 3.5g(1.39 mM)とトルエン(Aldrich Sure Seal) 60 mL をフラスコに入れ、その後、塩化チオニル(Aldrich Gold Label) 50 mL(68.5 mM)を迅速に加えた。CaSO₄ 乾燥管を備えた還流冷却器をそのフラスコに取り付け、その混合物を6時間に亘って還流した。最初には不溶性であった材料の概ね全てが還流中に溶解し、僅かに濁った黄色の溶液を与えた。その溶液を室温に冷却し、フリットガラス漏斗を通して濾過した。濾過液を減圧下で濃縮し、その結果として得られた固体を再びトルエン中に溶解し、微量の塩化チオニルを全て除去するまで減圧下で濃縮した。その結果として得た黄色の固体(3.9g)を沸騰トルエン中において活性炭で処理し、濾過した。その濾過液を約 25 mLに濃縮した。冷却時に、4,4'-ジカルボニルクロリド-2,2'-ビピリジン(2.6 g, 67%) が、mp 142~144℃の灰白色の固体として、その濾過液から晶出した。

【0063】分析結果。C₁₂H₆N₂Cl₂O₂に関する

計算値 : C, 51.27 ; H, 2.15 ; N, 9.97 。測定値 : C, 51.32 ; H, 2.27 ; N, 9.54 。

【0064】乾燥箱内に収容されたフラスコに、0.0703 g(0.25 mM)の4,4'-ジカルボニルクロリド-2,2'-ビピリジンと50 mLのアセトニトリルを満たし、溶解を容易にするためにその溶液を加熱して沸騰させた。50 mLのアセトニトリルを更に加え、その溶液を室温に冷却した。過剰分(使用量 100 μL ; 必要量 69 μL、0.50 mM)のトリエチルアミン(Aldrich Gold Label)(このトリエチルアミンはActivity I アルミナのカラムを通して前もって乾燥させたものである)を加え、その後、89 μL(0.50 mM)の3-(トリメトキシシリル)プロピルアミン(Huls America - Petrarch Systems)を加えた。その混合物の体積を250mLに増加させるためにアセトニトリルを加え、反応フラスコを振とうした。その薄黄色の溶液の紫外線吸収スペクトルは、4,4'-ジカルボニルクロリド-2,2'-ビピリジンと3-(トリメトキシシリル)プロピルアミンがカップリングし、分子式C₂₄H₃₈O₈N₄Si₂を有する4,4'-(ジ(カルボン酸-(N-3-(トリメトキシシリル)プロピル)アミド))-2,2'-ビピリジンを与えたことを立証した。この化合物は本明細書では「UTF-14B3」と呼ぶ。

【0065】溶融シリカスライドを「標準清浄化方法」で清浄化し、上記のUTF-14B3化合物の薄黄色の溶液の中に入れた。その溶液を40分間に亘って60℃に加熱した。その後で、スライドを取り出し、アセトニトリル中で2回洗浄し、ホットプレート上で120℃で3分間焼成した。加熱後に、被覆されたスライドが、約15°の接触角を与えた。紫外線吸収スペクトルは、UTF-14B3化合物がスライド表面に結合したことを立証し、そのスライド上の薄膜厚さが1~2つの分子層であることを示した。

【0066】実施例5

本実施例は、一連の付加処理による、UTF-14B3化合物へのパラジウム無電解金属化触媒の結合法を例示する。

【0067】UTF-14B3化合物の0.002 M アセトニトリル溶液を実施例4の説明の通りに調製した。このUTF-14B3化合物溶液に、同体積の二塩化ビス(ベンゾニトリル)パラジウムの0.002 M アセトニトリル溶液を加えた。その紫外線吸収スペクトルは、触媒-配位子錯体の特徴的な約220nmと327nmにおける新たな広幅の吸収バンドを示すことによって、前記パラジウム化合物がUTF-14B3化合物に結合したことを立証した。

【0068】実施例6

本実施例は、同時的な付加処理による、UTF-14B3化合物へのパラジウム無電解金属化触媒の結合法を例示する。

【0069】乾燥箱内に収容されたフラスコに、各々0.1 mM、0.2mM、0.1mM、0.25mMの濃度比の、4,4'-ジカルボニルクロリド-2,2'-ビピリジン、3-(トリメトキシシリル)プロピルアミン、二塩化ビス(ベンゾニトリル)パラジウム、トリエチルアミンを入れた。その固

体を溶解するために、更に50 mLのアセトニトリルを加えた。その後で、溶液の体積を100 mLに増すためにアセトニトリルを加えた。その赤～橙色の溶液の紫外線吸収スペクトルは、実施例5の紫外線スペクトルに一致し、UTF-14B3化合物の形成と、UTF-14B3化合物への前記パラジウム触媒の結合を立証した。

【0070】実施例7

本実施例は、本発明の方法による素地表面の金属化法を例示する。

【0071】実施例4で説明された通りのUTF-14B3化合物で溶融シリカスライドを被覆し、その後で、0.1 M HCl 1 水溶液 1 リットル当たり 84 mg のPdCl₂ を含む溶液中に浸漬した。その溶液を40分間に亘って静かに攪拌し、その後で、そのスライドを取り出し、水中で2回洗浄した。紫外線スペクトルは、前記触媒の結合を示す220nmにおける強い広幅の吸収バンド ($\epsilon = 70000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) と327 nmにおける弱い吸収バンド ($\epsilon = 9800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) を示した。これらのバンドは、アセトニトリル中のPdCl₂ のUTF-14B3錯体に関して確認されたバンド (実施例5、6を参照) と一致し、その表面結合錯体と溶液相錯体とが類似していることを示す。UTF-14B3表面の配位部位の95%を上回る部位が、PdCl₂ 種を受け入れたことを発見した。UTF-14B3表面薄膜による触媒溶液からのPdCl₂ の捕捉の時間依存性のテストを行った。その薄膜中のUTF-14B3結合PdCl₂ の含量に比例した220 nmの吸収強度を、PdCl₂ /HCl溶液に対しUTF-14B3薄膜をさらした時間に応じて測定した。その結果から、PdCl₂ /HCl溶液に対してUTF-14B3薄膜を15分間に亘って露出した後に、約85%の配位部位がPdCl₂ 触媒を受け入れたことが明らかになった。

【0072】実施例8

本実施例は、素地配位基による溶液からの金属化触媒の結合速度が、金属化触媒溶液の種類に応じて決定され得ることを例示する。

【0073】実施例4の説明の通りに調製されたUTF-14B3被覆溶融シリカスライドを、テトラヒドロフラン 100 mL中に 11 mgの二塩化ビス (ベンゾニトリル) パラジウムを含む溶液を用いて処理した。その処理後に確認された220 nmと327 nmにおける紫外線スペクトル吸収バンドは、表面薄膜中でのPdCl₂ のUTF-14B3錯体の形成を示した。実施例7と同様の結合の時間依存性のテストは、触媒溶液による表面薄膜の5分間の処理の後に、90%を超える結合が完了したことを示した。実施例7のPdCl₂ / 0.1 M HCl (水性) 溶液を使用した場合の結合の度合いに匹敵する度合いの結合を得るためには、15分を上回る時間が必要だった。

【0074】実施例9

本実施例は、本発明による素地の金属化法を例示する。

【0075】実施例4に説明された通りにUTF-14B3で被覆された溶融シリカスライドを、実施例7に説明された

通りにPdCl₂ / 0.1 M HCl (水) 溶液を使用して40分間に亘って処理した。その処理されたスライドを水で洗浄し、「25% Co 金属化浴」の中に入れ、その浴を4分間に亘って静かに攪拌した。この時間中に水素ガスの放出とそのスライドの金属化が観察された。薄い均一な鏡状のCo金属めっきが、スライドの処理区域全体に亘って観察された。そのスライドを金属化浴から取り出し、水で2回洗浄し、窒素下で乾燥させた。UTF-14B3被覆されていない溶融シリカスライドの同一の手順による処理は、金属化を生じさせなかった。金属化触媒溶液による予備処理を行わない場合には、UTF-14B3被覆された溶融シリカスライドの「25%Co金属化浴」による処理も、同様に金属化を生じさせなかった。

【0076】実施例10

本実施例は、素地表面に対する金属化触媒の直接的結合法を例示する。

【0077】n 型の、米国産酸化シリコンウェーハ (Monsanto Co., St. Louis, MO) を「標準清浄化方法」で清浄化し、ピーカー内のウェーハ支持体内に入れた。そのピーカーに、実施例6のPdCl₂ のUTF-14B3錯体の新鮮な0.001 Mアセトニトリル溶液を加え、その溶液を1.5時間に亘って室温において放置したままにした。その後で、ウェーハを取り出し、新鮮なアセトニトリルで2回洗浄し、ホットプレート上で120 °Cで3分間に亘って焼成した。その後で、そのウェーハを「25%Co金属化浴」中に4分間に亘って浸漬し、水で2回洗浄し、窒素下で乾燥させた。触媒溶液で処理したウェーハ区域全体に、Co金属めっきが観察された。PdCl₂ のUTF-14B3錯体で被覆されていない清浄なシリコンウェーハを「25%Co金属化浴」で処理することによって、金属析出物は得られなかった。

【0078】実施例11

本実施例は、塊状の表面配位薄膜の外側層に結合した金属化触媒の除去法を例示する。その結果として得られる脱触媒された薄膜を別の金属化触媒溶液によって再活性化することが、表面の金属化を可能にする。

【0079】実施例3からのβ-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンの塊状薄膜で被覆した溶融シリカスライドを、実施例7で説明されたように、PdCl₂ / 0.1 M HCl (水) 溶液で15分間に亘って処理した。その処理されたスライドの紫外線吸収スペクトルは、約200 nmと260 nmにおけるバンドに加えて、235 nmにおける吸収バンドを示した。その235 nmバンドは、PdCl₂ の表面結合β-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジン錯体を示す。自由表面結合β-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンに関連付けられるバンドの存在が、薄膜中の配位部位の中には錯化PdCl₂ を有しない配位部位があるということを示した。その後で、その溶融シリカスライドを、実施例3で説明されたように加熱テトラヒドロフラン中に浸漬した。そのテトラヒドロフラン浴からそのスライド

を取り出した後で、紫外線吸収スペクトルが、235 nmバンドの消失によって立証される通りに、表面結合PdCl₂の不存在を示した。「25%Co金属化浴」中に浸漬した時に、全く同一に処理されたスライドが金属化しなかったことによって、その表面上の金属化触媒の不存在が立証された。残りの200 nmと260 nmにおける吸収バンドの強度と位置は、実施例1に説明された概ね単分子の平均厚さの配位薄膜の場合に観測された200 nmと260 nmにおける吸収バンドの強度と位置に一致した。新鮮な金属化触媒溶液を用いた後続のスライド処理によって、スペクトルに235 nmの吸収バンドが回復され、「25%Co金属化浴」中にそのスライドを浸漬した時には、Co金属がスライド上に析出した。

【0080】実施例12～18

これらの実施例は、特定の添加剤を含む触媒溶液の調合による、金属化触媒の触媒活性と安定性の制御法を例示する。これらの実施例の各々の溶液を、次のように金属化選択性について試験した。n型の米国産酸化物シリコンウェーハを、β-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンで浸漬被覆した。このウェーハと、第2の非被覆のn型の米国産酸化物シリコンウェーハを、各々15分間に互って前述の触媒溶液で処理し、水で2回洗浄した。その後で、各々のウェーハを「25%Co金属化浴」中に4分間に互って浸漬し、水で2回洗浄し、窒素下で乾燥させた。その後で、金属化の形跡と品質について、各々のウェーハを検査した。被覆ウェーハは金属化されるが、非被覆ウェーハの金属化が認められない場合には、めっきは選択的であると考えられる。一方、被覆ウェーハと非被覆ウェーハが両方とも金属化する場合には、めっきは非選択的であると考えられる。

【0081】実施例12

その安定性と触媒活性と選択性に関して好ましい無電解金属化触媒溶液を、次のように調製した。1.0 M NaCl (水) 溶液 1 mL 中の 11 mg の Na₂ PdCl₄ · 3H₂O を容器の中に入れ、その混合物の体積を100 mLにするように水を加えた。その結果として得られた透明な緑黄色の溶液は、最初は金属化触媒としては非活性だった。室温で24時間に互って放置した後で、溶液がより濃い黄色になり、Co金属化触媒としての高い活性と選択性を示した。その溶液の触媒活性と選択性の両方が、更に別の処理を加えずとも30日間以上に互って維持された。

【0082】実施例13

8.6 mg の Na₂ PdCl₄ · 3H₂O を100mL の水の中に溶解することによって、溶液を調製した。調製の直後に、この溶液は選択的なCo金属化を示した。しかし、その溶液は不安定であり、パラジウムを含むオリゴマーの沈殿によって数時間内に分解した。

【0083】実施例14

100 mL メスフラスコ内の11 mg の Na₂ PdCl₄ · 3H₂O に 0.1 M塩化テトラエチルアンモニウム水溶液10 mL を

加えることによって溶液を調製し、その標線まで水で希釈した。調製から1時間以内では、その透明な黄色の溶液はpH 4.5を有し、活性で選択的なCo金属化触媒だった。調製から24時間以内に、その溶液は曇って濁った黄色となり、微かな粒子物体の形跡を示した。溶液のpHは、この時点で約4.2だった。0.22 μm セルロースフィルターを通して濾過した溶液と、濾過していない溶液が、選択的金属化を示した。調製から48時間後には、溶液は固体沈殿物を含み、金属化触媒として使用不可能だった。

【0084】実施例15

最初は酢酸ナトリウムと酢酸の両方として0.5 Mである酢酸塩緩衝水溶液を調製した。この溶液 2 mL を、100 mLメスフラスコ中の11 mg の Na₂ PdCl₄ · 3H₂O に加え、フラスコをその標線まで水で希釈した。その溶液は透明な緑黄色であり、最初は金属化触媒としては非活性だった。調製から24時間以内に、その溶液は黄色となり、非選択性であるが活性の金属化触媒になった。実施例14の溶液の場合に説明した濾過は、その溶液の性質に影響を与えなかった。溶液pHは、調製後少なくとも2日間に互って (4.6 ~ 4.7 の範囲内で) 安定したままだった。

【0085】実施例16

実施例12の活性触媒溶液 100 mL を調製し、その溶液 2 mLを取り除き、酢酸ナトリウムと酢酸の両方として0.5 Mである 0.5 M酢酸塩緩衝水溶液の 2 mL アリコートで置き換えた。その結果として得られた透明な黄色の溶液は、pH 4.55 を有し、活性で選択性のCo金属化触媒だった。溶液は調製後少なくとも2日間に互って活性で選択性の金属化触媒の状態を保ち、その時点では黄色でpH 4.5であった。

【0086】実施例17

1 mLのNaCl (水) 溶液と2 mLの0.5 M酢酸塩緩衝水溶液 (酢酸ナトリウムと酢酸の両方として0.5 Mである 0.5 M緩衝液) とを、100 mLメスフラスコ中の11 mg の固体 Na₂ PdCl₄ · 3H₂O に同時に加えることによって、溶液を調製した。固体の溶解後に、そのフラスコを標線まで水で希釈した。その透明な緑黄色の溶液はpH 4.7を有した。pHは少なくとも7日間に互ってこの値で安定したままであったが、溶液は、この期間中には金属化触媒としての活性を全く示さなかった。金属化触媒としてのその溶液の活性は、それに続く3~4日の間に緩慢に増大した。調製から約11日後、その溶液は、選択性のCo金属化触媒として最大限度の活性に達した。

【0087】実施例18

10 mL の0.01 M NH₄ Cl (水) 溶液中に11 mg の Na₂ PdCl₄ · 3H₂O を溶解することによって、溶液を調製した。その透明な緑黄色の溶液は、調製から少なくとも2日の間は、金属化触媒としては不活性だった。この時間中に3.8 から3.5へのpHの低下が生じた。

【0088】実施例19

本実施例は、素地を本発明によって金属化するため、適切な配位基をその素地が必要とすることを例示する。

【0089】3つのn型の米国産酸化物シリコンウェーハを「標準清浄化方法」で清浄化し、その第1のウェーハを、実施例1に説明された通りにβ-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンで浸漬被覆した。第2のウェーハを、実施例1で説明された表面シラン化方法を使用して4-クロロメチルフェニルトリメトキシシラン薄膜で被覆した。それらのウェーハ表面の被覆を示す、接触角45°（第1のウェーハ）と接触角70°（第2のウェーハ）を得た。第3のウェーハは被覆されず、このウェーハは約5°の接触角を与えた。

【0090】これらのウェーハの各々を、実施例12の活性触媒溶液中に15分間に亘って浸漬し、水洗し、更に4分間に亘って「25%Co金属化浴」中に浸漬した。それらのウェーハを前記Co浴から取り出し、水洗し、窒素下で乾燥させた。Co金属の全面的な均一の鏡状めっきが、触媒溶液で処理された区域内のβ-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジン被覆ウェーハ上に認められた。他の両方のウェーハには、Co金属めっきは認められなかった。

【0091】実施例20

本実施例は、本発明による選択的無電解金属化を例示する。

【0092】2つのn型の熱酸化物シリコンウェーハ（350 オングストロームの酸化物厚さ）を「標準清浄化方法」で清浄化し、実施例1と同じくβ-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンで被覆した。接触角の測定によって薄膜の完全性が確認された。それらのウェーハに対して、Karl Suss Model 507X キセノンランプ（254 nm）を備えたKarl Suss Model MJB 3 Contact Printer による紫外線露光を用いて、蛇紋マスクを使用してパターン形成した。UV出力レベルは、254nm において6.0 mW/cm² であり、露光時間は15分だった。第1のウェーハを、実施例12の活性触媒溶液で処理し、4分間に亘って「25%Co金属化浴」中に浸漬することによって金属化した。第2のウェーハを、Cataposit 44 (Shipley Company, Newton, Massachusetts) と同一と見なされるPd/Sn コロイド触媒で処理し、標準的な方法でコバルトで金属化した。各々のウェーハを光学反射顕微鏡下で検査した。実施例12の溶液で処理したウェーハの場合には、そのめっき区域内の金属化の完全性と、無めっき下地内の金属くずの無さは、Cataposit 44触媒によって金属化されたウェーハの同じ特徴に比べて優れていた。

【0093】実施例21

本実施例は、金属化触媒と表面配位基との間の化学結合力の変化によって、その下に位置する素地に対する金属めっきの付着状況を調節することが可能であることを例示する。

【0094】2つのn型の米国産酸化物シリコンウェー

ハを「標準清浄化方法」で清浄化し、第1のウェーハを、実施例1で説明された通りのβ-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジン溶液で浸漬被覆した。第2のウェーハを、実施例4で説明した通りのUTF-14B3化合物で処理した。各々のウェーハを実施例12の活性触媒溶液で15分間に亘って処理し、2回水洗し、4分間に亘って「25%Co金属化浴」中に漬けた。それらのウェーハを浴から取り出し、水洗し、窒素下で乾燥させた。完全に均一な鏡状のCo金属めっきが、触媒溶液に露出された各々のウェーハ上に得られた。Dektak断面測定器 (profilometry) によって、各々のウェーハ上に等しい厚さ (350±50 オングストローム) のめっきが確認された。Scotch (商標) 接着テープの断片を、各々のウェーハのめっき区域上に貼り付けた。そのテープを各ウェーハから緩慢に且つ一様に引き剥がした。このテープの引き剥がしによって、β-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジン化合物で処理されたウェーハから、Co金属薄膜の約50~70%がフレークとして取り除かれた。テープの貼り付けと引き剥がしを何度も行った後でも、UTF-14B3化合物で被覆した第2のウェーハからは、Co金属は全く取り除かれなかった。

【0095】実施例22

本実施例は、本発明の処理によって高応力材料の厚膜を析出させることが可能であることを例示する。

【0096】「25%Co金属化浴」中へのウェーハの浸漬時間を4分から50分に増加させたことを除いて、実施例21の手順を反復した。金属化浴中において約5~10分の後に、β-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジン被覆ウェーハ上のCoめっきの、ほぼ全面的な著しい剥げ落ちが認められた。そのCo浴中において50分後にさえ、UTF-14B3被覆ウェーハ上では、均一で付着力のある鏡状のCo金属めっきが認められた。Dektak断面測定器は、この第2のウェーハに関して、2750±250 オングストロームの金属厚さを示した。実施例21で説明された通りのScotch (商標) 接着テープの貼り付けと引き剥がしによって、Co金属めっきが第2のウェーハから剥がれることはなかった。

【0097】実施例23

本実施例は、本発明の方法によるタングステン金属表面の変性法を例示する。

【0098】3つのシリコンウェーハ上のCVD タングステンを、30% H₂ O₂ (水) 溶液中に1時間亘って浸漬することによって清浄化し、その後で水洗した。第1のウェーハを、実施例1で説明された通りにβ-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンで浸漬被覆し、第2のウェーハを、実施例4の場合のようにUTF-14B3化合物で被覆した。第3のウェーハは被覆せず、対照基準として使用した。各ウェーハを、本明細書の実施例28で調製された通りの「触媒溶液2」中に15分間に亘って浸漬し、水洗し、その後で、「25%Co金属化浴」中に4分間に亘

って浸漬した。その後で、各ウェーハを水洗し、窒素下で乾燥させた。第1と第2の被覆Coタングステンウェーハには、均一なCoめっきが認められたが、第3の対照基準ウェーハには金属化は全く認められなかった。実施例21で説明した通りのScotch (商標) 接着テープ付着試験によって、UTF-14B3被覆ウェーハにおける金属密着性が、 β -トリメトキシシリルエチル-2-ピリジン被覆ウェーハの金属密着性よりも大きいことが明らかになった。

【0099】実施例24

本実施例は、本発明の方法によってニッケルによる表面めっきが可能であることを例示する。

【0100】熱酸化物 SiO_2 ウェーハを、実施例1で説明した通りに β -トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンで浸漬被覆した。その被覆されたウェーハを、(本明細書の実施例28で調製された)「触媒溶液2」で0.5時間に亘って処理した。そのウェーハを水洗し、その後で、Niposit 468 (Shipley Company) と同一と見なされるニッケル無電解金属化溶液中に20分間に亘って浸漬した。このニッケル金属化溶液を25℃に加熱し、製造者の指示に従って調合し、強さ5%に希釈した。前記触媒溶液に接触したウェーハ区域全体に亘って、均一なニッケル析出物が得られた。 β -トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンで被覆されていない清浄な熱酸化物 SiO_2 ウェーハを、上記の方法で処理したが、その非被覆ウェーハ上にはニッケルは析出しなかった。

【0101】実施例25

本実施例は、本発明による素地全体への配位部分の分散法を例示する。

【0102】ポリ(4-ビニルフェノール)(PVP、平均分子量 = 5000 g/モル) 原液を、26gのPVPと74gのダイグライムの混合物を超音波処理することによって調製した。10 mLのPVP原液の中に、125 mgの4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジンを溶解した。この溶液の薄膜を、4000rpmで30秒間に亘って、清浄なn型の米国産酸化シリコンウェーハ上にスピン被覆した。清浄なn型の米国産酸化シリコンウェーハ上にPVP原液を同一の方法でスピン被覆することによって、対照基準ウェーハを調製した。これらの2つの被覆ウェーハを90℃で0.5時間に亘って焼成した。各々の被覆ウェーハを、実施例12の活性触媒溶液で60分間に亘って処理し、2回水洗し、攪拌しながら「25%Co金属化浴」中に4分間に亘って浸漬した。その後で、それらのウェーハを水洗し、窒素下で乾燥させた。ビピリジン溶液で被覆されたウェーハ上の、前記触媒溶液と接触させられた区域内に、完全に均一なCoめっきが認められた。対照基準ウェーハの金属化は全く認められなかった。

【0103】実施例26

本実施例は、固有に配位部分を含む材料の金属化法を例示する。

【0104】天然アルミナの2つの100 mg試料(Fisher Scientific; 80-200メッシュ粉末; Brockman活性1)を別々の容器中に入れた。水の3つの50mL分画を用いて十分に亘って洗浄することによって、それらの試料を各々に水中で平衡化した。その第1の試料を対照基準として水中に保存し、第2の試料を、時々攪拌しながら実施例12の活性触媒溶液で15分間に亘って処理した。各々の試料をデカンテーションし、6つの水の分画で別々に洗浄し、最終洗浄後に、吸引漏斗上で2分間乾燥させた。その後で、「100%Co金属化浴」を各々の試料に加え、その結果として得られたスラリーを60分間攪拌した。実施例12の活性触媒溶液で処理した試料の場合には、攪拌中に激しい H_2 放出が認められ、その結果得られた灰〜黒色のCo金属化アルミナ粒子は磁気を帯びていた。対照基準の試料の金属化の形跡は全く認められなかった。

【0105】実施例27

本実施例は、本発明の処理によるセラミック材料の金属化法を例示する。

【0106】この実施例で使用されるNextel繊維(3M Corp.)は、ポリマー物質で被覆された、アルミナ、ポリア、シリカで作られたセラミック複合繊維である。こうした繊維の金属化試料は、電磁放射の吸収体等、数多くの用途を有する。

【0107】Nextel Roving 312、Type 1800D Ceramic Fibersの3本の1インチ繊維を使用した。更に別の処理を加えずに第1の繊維を使用した。そのポリマー表面被覆を除去するために第2の繊維を火炎によって清浄化した。第3の繊維を、「標準清浄化方法」で清浄化した。各々の繊維を2回水洗し、実施例12の活性触媒溶液中に15分間に亘って浸漬した。それらの繊維をその溶液から取り出し、触媒溶液を除去するために繰り返し水洗した。その後で、「50%Co金属化浴」を使用して、それらの繊維を金属化した。各々の場合に、それらの繊維の各々の金属化を表す水素放出と繊維の黒ずみが、そのCo浴への露出から最初の2分間以内に認められた。第1の繊維の金属化を、水による終結によって7分後に停止させた。その金属灰色の繊維を窒素下で乾燥した。この第1の繊維は、永久磁石への引力によって、磁気を帯びていることが示された。第2と第3の繊維の金属化を、60分間に亘って続けた後終結した。その各々の場合に、磁気を帯びた金属灰色の繊維が得られた。金属化後の繊維の水洗の間に、火炎清浄化された繊維からのCo金属の剥げ落ちが幾らか認められた。第3の繊維(「標準清浄化方法」)からのCo金属の剥げ落ちは全く認められなかった。実施例12の活性触媒溶液で処理していない繊維を使用して、こうした手順を繰り返した場合に、Co金属化は全く得られなかった。前記触媒溶液で処理されていないセラミック繊維を使用して上記の手順を繰り返した時も、Co金属化は全く認められなかった。

【0108】実施例28

4より大きいpH値における本発明による金属化触媒溶液の調製と、塩化物イオン濃度の調節による前記触媒溶液の安定化を例示する。

【0109】3つの触媒溶液を次のように調製した。1.3 mg の $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を、3つの100 mLメスフラスコの各々の中に加えた。1 M NaCl (水) 溶液の 1 mL アリコートと、最初の2つのフラスコに加え、これらを各々「溶液1」と「溶液2」と名付けた。1 M NaCl (水) 溶液の 2 mL アリコートを第3のフラスコに加え、これを「溶液3」と名付けた。固体の溶解後に、pH 4.9の「MES 緩衝液A」の10mL アリコートをそれら3つの溶液の各々に加え、各々のフラスコを100 mLの体積まで水で希釈した。3つのシリコンウェーハを、実施例1で説明された通りに β -トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンで浸漬被覆し、各々に前記触媒溶液1、2、3の1つで処理し、2回水洗し、その後で、「25%Co金属化浴」中に4分間に亘って浸漬した。これらのウェー

ハはいずれも金属化されなかった。

【0110】これら3つの触媒溶液を一晩放置した後で、 β -トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンで浸漬被覆した3つのシリコンウェーハの各々を、再び前記溶液1、2、3の1つで処理し、2回水洗し、その後で、「25%Co金属化浴」中に4分間に亘って浸漬した。溶液1と溶液2で処理したウェーハには、全面的な金属化が認められた。溶液3で処理したウェーハには金属化は全く認められなかった。溶液1、2、3で処理した非被覆ウェーハも、金属化されなかった。

【0111】その後で、溶液2の 10 mLアリコートを取り除き、1 M NaCl (水) 溶液の10 mL アリコートで置き換えた。これらの溶液の開始成分に関して表された近似的組成が、次の表に示されている。

【0112】

【表1】

溶 液	$[\text{Cl}^-]$	pH	[MES]	mg Pd/0.1L
1	0.01 M	4.84	0.01 M	11.3
2	0.099 M	4.84	0.009 M	10.3
3	0.02 M	4.88	0.01 M	11.3

これらの溶液中のMES と Pd^{2+} の合計の濃度は10%以内に相当する。その主要な差異には、塩化物イオン濃度の総計が関与する。溶液1～3のpHは、これらの実験の持続時間中は、4.65～4.90の範囲内に留まった。

【0113】これらの各溶液による β -トリメトキシシリルエチル-2-ピリジン被覆Siウェーハと非被覆Siウェーハの処理と、それに続く「25%Co金属化浴」を用いた金属化によって、これらの各々の溶液の触媒活性を毎日監視した。溶液1は対照基準として使用された。溶液1は、調製後の約7日間に亘って被覆Siウェーハの選択的的金属化作用を示した。その後で、溶液1は、ウェーハ表面の金属化を触媒する能力を失い、最終的には茶色の沈殿物を生じさせた。(上記の置き換え後の)溶液2は、約1カ月に亘って活性の選択的的金属化触媒として働き続け、沈殿物は全く認められなかった。故に、触媒として活性な溶液1に多量の塩化物イオンアリコートを加えることによって、その溶液の安定性を少なくとも4倍に増大させることが可能である。溶液3の触媒活性は時間と共にゆっくりと増大し、溶液調製後の約4～5日目に最大の活性に達する。調製後の少なくとも1カ月の間は、その溶液は活性で選択的的金属化触媒であり続けた。この場合に、溶液調製時に塩化物イオン濃度を2倍に増加させることによって、その触媒溶液の使用寿命を延長することが可能である。しかし、より多くの Cl^- を溶液調製時に加えることは、最大の活性に達するための時間も増大させる。これらの方法を使用して、pH4より著しく大きなpHにおいて安定した触媒溶液を調製することが

可能である。例えば、「MES 緩衝液A」の代わりに「MES 緩衝液B」又は「MES 緩衝液C」を使用し、上記の溶液2に関して説明した方法によって、約5.7又は6.4のpHにおいて安定した触媒溶液を調製することが可能である。

【0114】実施例29

本実施例は、完全な素地金属化を与えるために必要な、金属化触媒溶液と素地の間の最少接触時間の調節法を例示する。この調節は、触媒の組成と熟成の調節によって可能になる。

【0115】「最少溶液接触時間」は、この実施例の場合、水洗とその後の「25%Co金属化浴」による4分間の処理の後に、 β -トリメトキシシリルエチル-2-ピリジン被覆ウェーハ表面上に全面的な且つ選択的な金属化を得るために、金属化触媒がそのウェーハと接触するのに要する時間と定義される。

【0116】下記の表に示される通りの様々な触媒溶液を調製した。この表に溶液1として表される組成は、実施例12で説明された組成と同一である。溶液2、3を、各々に「MES 緩衝液B」と「MES 緩衝液C」を使用し、実施例28に説明された手順に従って調製した。溶液4は、溶液3をより一層熟成させた変形例を表す。溶液の熟成は、溶液調製時において最初に触媒を溶解した時点基準として計った。

【0117】

【表2】

溶液	[Cl ⁻]	[HES]	mg Pd/0.1L	溶液熟成	pH	最小接触時間
1	0.01 M	0	11.3	10 日	3.7	≥10分
2	0.118 M	0.009 M	10.3	2 日	5.3	1分
3	0.11 M	0.009 M	10.3	2 日	5.7	3分
4	0.11 M	0.009 M	10.3	30 日	5.7	2分

上記の表に示されるように、最少接触時間の調節は、触媒溶液の組成と熟成の変化によって得ることが可能である。熟成10日の溶液1の場合には、最少溶液接触時間は10分以上だった。熟成2日の溶液2の場合には、最少溶液接触時間は1分だった。熟成2日の溶液3の場合には、最少溶液接触時間は3分だった。熟成30日の溶液4の場合には、最少溶液接触時間は2分だった。

【0118】実施例30

本実施例は、無電解金属化触媒と配位することが可能な官能基を与えるための、素地表面の化学的変性法を例示する。

【0119】83°の接触角を有する、大きさが1インチ平方で厚さが2mmの高密度ポリエチレン断片を、水46mL中の9.2gのK₂Cr₂O₇ 80mLの濃H₂SO₄から成る70℃の酸性二クロム酸塩溶液の中に1.5時間に亘って浸漬した。その後で、その溶液を1.5時間に亘って室温に冷却し、そのポリマーを取り出し、5部の水と、2部のアセトンと、2部のトルエンで逐次洗浄した。洗浄後に、そのポリマーは63°の接触角を有した。そのポリマーを、トルエン中の二塩化ビス(ベンゾニトリル)パラジウムの飽和溶液の中に20分間に亘って浸漬し、その後で、トルエンで洗浄し、窒素下で乾燥させた。その後で、その試料を「50%Co金属化浴」中に4分間浸漬し、2回水洗し、窒素下で乾燥させた。Co金属の鏡状の密着めっきが、前記触媒溶液で処理された区域全体に亘って析出した。大きさが1インチ平方で厚さが2mmの第2の高密度ポリエチレン断片に対して、この第2の正方形ポリマーを前記二クロム酸塩浴に接触させなかったということを除いて、上記と同一の手順で処理を行った。この第2のポリマーの金属化は認められなかった。

【0120】実施例31

本実施例は、本発明に従った、ポリマー表面に対する配位薄膜の結合によるポリマー素地の金属化法を例示する。

【0121】各々大きさが1インチ平方で厚さが2mmの2つのポリエーテルスルホン(接触角53°)断片を、実施例30で説明された通りに二クロム酸塩浴中で酸化した。5部の水と2部のアセトンと2部のトルエンでその試料を逐次洗浄した後に(洗浄後の接触角は64°だった)、その試料を窒素下で乾燥させ、実施例12の活性触媒溶液に15分間に亘ってさらした。こうして処理したポリエーテルスルホンの金属化を、ポリエチレンの場合の実施例30の説明の通りに試みた。そのポリエーテルスルホンの酸化表面の金属化は全く起こらず、このことは、

二クロム酸塩による酸化は、その金属化触媒と配位することが可能な官能基を発生させないことを示した。酸化されたポリエーテルスルホンの第2の断片を、β-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンで浸漬被覆した。この第2のポリエーテルスルホン試料は、被覆後に約50°の接触角を有した。実施例12の活性触媒溶液と上記の通りの「25%Co金属化浴」による、この第2のポリエーテルスルホン試料の処理は、その金属化触媒溶液と接触した試料表面部分にCoめっきを生じさせた。このCoめっきは曇って灰色だったが、全面的で均一だった。二クロム酸塩で酸化されなかったポリエーテルスルホン試料の処理も配位薄膜で被覆しなかったポリエーテルスルホン試料の処理も、金属化を生じさせなかった。

【0122】実施例32

本実施例は、表面吸成分と配位成分と金属化触媒を素地表面に連続的に付与することによる、素地表面上での金属化可能な薄膜の形成法を例示する。

【0123】1%(v/v)3-(トリメトキシシリル)プロピルアミン(本明細書では「UTF-14」と呼ぶ)を含む、酢酸中の1.0mMメタノール溶液で、清浄な溶融シリカスライドを浸漬被覆した。その被覆されたスライドは、約30°の接触角を有した。その紫外線吸収スペクトルは、化学吸着されたシリルプロピルアミン化合物を表す200nmにおける弱いピークを示した。20mLのアセトニトリル中に100mgの8-キノリンスルホン酸クロリド(本明細書では「UTF-QS」と呼ぶ)と300μLのトリエチルアミン(Activity I アルミナのカラムを通して予備乾燥したトリエチルアミン)を含む溶液を、上記の被覆スライドを収容するCoplinジャーに加えた。そのオレンジ色の溶液を時々混合し、1時間後に、そのスライドを取り出し、アセトニトリルで洗浄し、窒素下で乾燥させた。乾燥したスライドは約56°の接触角を有した。紫外線吸収スペクトルは、約215nmと280nmにてバンドを示した。これらのバンドは、アセトニトリル溶液中のUTF-14QSに関して認められるバンド($\lambda = 214 \text{ nm}$ 、 $\epsilon = 45500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\lambda = 276 \text{ nm}$ 、 $\epsilon = 6000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)と一致し、シリルプロピルアミン被覆表面に対する上記のキノリンスルホン酸クロリドの結合を立証した。その被覆表面に関して215nmで得られた $\epsilon = 6000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ という値は、UTF-14QS化合物による表面被覆範囲が20%より大きいことを示唆した。

【0124】その後で、UTF-14QS化合物によって被覆されたスライドを、実施例12の活性触媒溶液中に0.5時間に亘って浸漬し、水洗し、窒素下で乾燥させた。このよ

うにして処理したスライドの紫外線吸収スペクトルは、触媒の結合を示し、210 nmにおける強い吸光 ($\epsilon = 32000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) と、約290 nmにおける広幅の肩 ($\epsilon = 13000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) を示した。「25%Co金属化浴」によって4分間に互ってそのスライドを処理することによって、触媒配位が確認された。触媒溶液で処理したスライドの表面全体に互って、滑らかで全面的な鏡状のCoめっきが得られた。UTF-14QS化合物で被覆したが金属化触媒に露出しなかった同様に調製したスライドは、上記Co溶液による処理の際に金属化されなかった。

【0125】実施例33

本実施例は、本発明による方法に従って、エチレンジアミン官能基を有するキレート形成基によって変性された素地を、金属化することが可能であることを例示する。

【0126】複数のガラスの顕微鏡スライドを「標準清浄化方法」で清浄化した。Huls of America (Bristol, PA) から入手されるような、式 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ のN-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン (本明細書では「UTF-EDA」と呼ぶ) を、これらのスライドに付与する表面被覆として使用した。94体積%の酸性の無水メタノール (1.0mMの酢酸を含むAldrich Sure-Seal) と5体積%の水と1体積%のUTF-EDA から成る250 mLの新鮮な混合液の中に、室温において15分間に互って浸漬することによって、上記の清浄なガラススライドを処理した。これらのスライドをその処理溶液から取り出し、メタノール中で2回洗浄し、更に、残留溶媒を除去するためにホットプレート表面上で120℃において5分間に互って焼成した。新たに調製したスライドの場合には、その接触角は約17°だった。その接触角は時間と共にゆっくりと増大し、試料調製後12時間以内に約30°の安定した値に達した。

【0127】対照基準としての役割を果たす、UTF-EDAで被覆されていない清浄な空白のスライドと、上記の通りに調製したUTF-EDA被覆スライドの各々を、実施例28の溶液1として説明された金属化触媒で30分間に互って処理した。それらの触媒溶液の熟成は3日であり、pHは4.9だった。その後で、そのスライドの各々を3回水洗し、「25%Co金属化浴」中に7分間に互って浸漬した。UTF-EDA被覆スライドの溶液1による処理区域全体に互って、均一な鏡状のCo金属めっきが認められた。対照基準スライド上に金属化が全く生じないことが、そのUTF-EDA被覆スライドの金属化が選択的であることを示した。Co金属めっきに対するScotch (商標) テープ密着試験の実施によって、スライドに対するCo金属の完全な付着が確認された。これは、本発明の方法によって触媒され金属化されたUTF-EDA薄膜が、実施例21に説明されたβ-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジン薄膜に比較して、Co金属薄膜のより十分な付着を示すということを表している。

【0128】実施例34

本実施例は、本発明の方法によって金属化することが可能な表面を調製する際に、付着作用を与えるために有機チタン酸塩材料を使用することが可能であることを例示する。

【0129】Kenrich Petrochemicals, Inc. (Bayonne, NJ) から入手されるような、化学式 $\text{HC}(\text{CH}_3)_2\text{OTi}[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_3$ の2-プロパノラト-トリス(3,6-ジアゾ)-ヘキサノラト-チタン(IV) (本明細書では「UTF-44」と呼ぶ) である付着/キレート化剤を使用した。100 mLの2-プロパノールを入れた250 mLメスフラスコ中に3.7 gのUTF-44を溶解し、標線まで2-プロパノールで希釈することによって、表面処理溶液を調製した。「標準清浄化方法」で複数の米国産n型の酸化シリコンウェーハを清浄化し、この溶液中に浸漬した。それらのウェーハを含む溶液をホットプレート上に置き、60分間をかけて60℃に加熱した。その溶液はこの時間中は透明なままだった。その処理したウェーハを取り出し、2-プロパノール中で2回洗浄し、窒素下で乾燥させ、ホットプレート上で120℃で3分間焼成した。その新たに調製したウェーハ上で16°の接触角が得られた。接触角は時間と共にゆっくりと増大し、それらのウェーハの焼成の約16時間後に22°の値に達した。

【0130】そのようにして調製したUTF-44被覆ウェーハの1つを、トルエン中の二塩化ビス(ベンゾニトリル)パラジウム(II)の飽和溶液で60分間に互って処理した。そのウェーハをトルエン中で2回洗浄し、窒素下で乾燥させた。UTF-44で被覆されていない清浄な空白のウェーハに対して、同一の処理を加え、それを対照基準として使用した。両方のウェーハを「25%Co金属化浴」中に4分間に互って浸漬し、蒸留水中で2回洗浄し、窒素下で乾燥させた。UTF-44被覆ウェーハの選択的金属化が、二塩化ビス(ベンゾニトリル)パラジウム(II)/トルエン溶液と接触したウェーハ区域全体に互っての均一で鏡状のCo金属めっきとして認められた。

【0131】実施例35

本実施例は、触媒水溶液を使用して、Co金属化のために実施例34のUTF-44薄膜を触媒することが可能であることを例示する。

【0132】実施例34で説明された通りに調製されたUTF-44被覆ウェーハと、UTF-44で被覆されていない清浄な空白の対照基準ウェーハを、実施例28からの触媒溶液1で60分間に互って処理した。それらのウェーハを蒸留水中で2回洗浄し、その後で「25%Co金属化浴」中に7分間に互って浸漬した。UTF-44被覆ウェーハは、溶液1と接触した区域全体に互って、均一で鏡状のCo金属めっきとして金属化した。水洗と窒素下の乾燥の後で、その金属薄膜に対して行ったScotch (商標) テープ密着試験は、その素地に対するCo金属の完全な付着を立証し、この結果は実施例33で説明した結果と同一であった。

【0133】実施例36

本実施例は、本発明の処理によって脂質細管微細構造の金属化が可能であることを例示する。

【0134】1,2-ビス-(10,12-トリコサジノイル)-sn-グリセロ-3-ホスホリル-コリン脂質(DC23 PC; JP Laboratories, Inc., Piscataway, NJ)と、本明細書で援用する米国特許第4,911,981号に開示される通りのエタノール/水からの均一結晶化法(homogeneous crystallization technique)を用いて、本実施例で使用される細管を成長させた。使用の前に、それらの細管を水で透析した。

【0135】過剰な水を除去するために、水中の細管懸濁物を重力濾過した。その湿った白色の細管をビーカー内に入れ、更に、その細管を分散させるために、実施例12の活性触媒溶液を静かに混合しながら加えた。その混合物を、細管の懸濁を維持するために時々攪拌しながら、1.5時間に亘って放置した。その後で、その混合物を重力濾過し、更に、排水される洗浄水が無色になるまで、細管を静かに且つ完全に水洗した。その後で、結果

的に得られた黄色〜ベージュ色の細管を20 mLの水の中に懸濁させ、20mLの「50%Co金属化浴」を加え、その混合物を攪拌した。追加の混合なしに、25分間に亘って金属化を続行させた。この時間の間にH₂の放出が認められた。その金属化溶液をピペットで慎重に抜き取り、金属化された細管を水で容器底部に洗い落とした。一夜に亘って水中に放置した後は、細管のアグロメレーションは全く認められなかった。その灰色〜黒色のCoめっきされた細管は磁気を帯びていた。顕微鏡検査(403×拡大)によって、細管の表面区域全体に亘って一定の範囲内の量の金属化が認められた。金属化触媒で処理されていない細管の対照基準パッチは、Co金属化溶液にさらした時に金属化されなかった。

【0136】本発明の上記の説明は、本発明の単なる例示であり、従って、本明細書のクレームで説明される通りの本発明の思想や範囲から逸脱することなしに、その変形と部分変更を行うことが可能であることを理解されたい。

フロントページの続き

(72)発明者 ウォルター・ジエイ・ドレスシツク
アメリカ合衆国、メリーランド・20744、
フォート・ワシントン、パルマー・ロー
ド・ナンバー・3・908

(72)発明者 ゲイリイ・エス・カラプレス
アメリカ合衆国、マサチューセッツ・
01845、ノース・アンドバー、ジョンソ
ン・ストリート・84

(72)発明者 マイケル・ギユラ
アメリカ合衆国、マサチューセッツ・
02054、ミリス、ウォルナット・ヒル・ロ
ード・18